

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256442
(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl. C23C 18/20
C09D 5/00
C09D105/08
C09D129/14
C09D201/00

(21)Application number : 2001-059162 (71)Applicant : DAISHIN KAGAKU KK
OMURA TORYO KK
TOTTORI SANYO ELECTRIC CO
LTD
(22)Date of filing : 02.03.2001 (72)Inventor : SHIGEMASA YOSHIHIRO
SAIMOTO HIROYUKI
OMURA YOSHIHIKO
AZUMI MASATO

(54) METHOD FOR ELECTROLESS PLATING, NON-ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL, AND RECYCLING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pretreatment method and a recycling method, in separation recycling of hybrid articles consisting of different kinds of materials for which separation recycling has been conventionally impossible, particularly of metal films and plastics formed on plastic housings.

SOLUTION: A method for forming an electroless plating layer on the surface of a non-electroconductive substance, comprises applying a treatment solution on the surface of the non-electroconductive substance, which contains at least one degradable polymer having an ability of adsorbing a reducing catalyst, and then applying the catalyst on it and electroless plating. A method of recycling after collecting the articles, includes dissolving and recovering the metal film with acid treatment, and then decomposing and eliminating a coating of pretreatment agent by microorganisms or enzymegenation. Thus, the method makes it possible to separately recycle each different kinds of material bonded through the coating, which has been conventionally impossible.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256442

(P2002-256442A)

(43)公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.
C 23 C 18/20
C 09 D 5/00
105/08
129/14
201/00

識別記号

F I
C 23 C 18/20
C 09 D 5/00
105/08
129/14
201/00

テマコード (参考)
Z 4 J 0 3 8
D 4 K 0 2 2

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L. (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-59162(P2001-59162)
(22)出願日 平成13年3月2日 (2001.3.2)

(71)出願人 595004838
大伸化学株式会社
東京都港区芝大門1丁目10番11号 芝大門
センタービル
(71)出願人 595004849
大村塗料株式会社
鳥取県鳥取市千代水三丁目87番地
(71)出願人 000214892
鳥取三洋電機株式会社
鳥取県鳥取市南吉方3丁目201番地
(74)代理人 100083507
弁理士 田中 二郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無電解めっき法、非導電性物質、リサイクル方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、従来分別回収が不可能であった異種素材同士で横成されるハイブリッド体、特にプラスチック筐体上に形成された金属被膜とプラスチックの分別リサイクルにおいて全く新しい前処理法及び回収方法を提供する。

【解決手段】 非導電性物質の表面に無電解めっき層を形成する際に、触媒の付与及び無電解めっき各工程に先立ち、非導電性物質の表面に還元触媒吸着能を有する少なくとも1種類の易分解性高分子を含有してなる処理液を塗付した後無電解めっき処理を行う。商品回収後、リサイクルするために、まず金属被膜を酸処理で溶解回収し、しかる後に微生物あるいは酵素処理による前処理剤塗膜の分解除去を行う。この方法により、従来不可能であった、塗膜を介して接合された異種素材毎の分別リサイクルが可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非導電性物質の表面に易分解性高分子を含有する被膜を形成させた後、めっき皮膜を形成する無電解めっき法。

【請求項2】 さらに触媒付与工程を経た後、めっき皮膜を形成する請求項1の無電解めっき法。

【請求項3】 前記易分解性高分子を含有する被膜が、さらに他の樹脂を含有する請求項1または2の無電解めっき法。

【請求項4】 前記易分解性高分子を含有する被膜が、さらに還元触媒金属を捕捉固定化する物質を含有する請求項1～3のいずれかの無電解めっき法。

【請求項5】 前記易分解性高分子を含有する被膜が、無機顔料を含有する請求項1～4のいずれかの無電解めっき法。

【請求項6】 前記易分解性高分子がキトサンおよび/またはキトサン誘導体である請求項1～5のいずれかの無電解めっき法。

【請求項7】 前記易分解性高分子がアルキルアセタール化ポリビニルアルコールである請求項1～5のいずれかの無電解めっき法。

【請求項8】 易分解性高分子がカシュー樹脂である請求項1～5のいずれかの無電解めっき法。

【請求項9】 請求項1～8の方法により形成された易分解性高分子を含有する被膜および無電解めっき層を有する非導電性物質。

【請求項10】 請求項9の非導電性物質の表面に形成されている金属被膜を有機酸または無機酸で溶解除去した後、

有機溶媒、酸、微生物、酵素あるいはこれらの混合物、あるいはこれらの複合処理により易分解性高分子を分解除去し、

金属及び非導電性物質を分別回収するリサイクル方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非導電性物質であるプラスチック表面の導電化処理に関し、易分解性高分子を含有する前処理剤被膜を造膜した後に、無電解めっき層を形成することにより分別回収する方法に関する。詳細には、前処理剤被膜中に含有される易分解性高分子を有機溶媒、酸、微生物、酵素あるいはこれらの混合物によって分解除去し、プラスチックと金属めっき被膜を各々分別回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックリサイクルの考え方としては、物質そのもののリサイクルであるマテリアルリサイクルと燃料化や焼却熱エネルギーとしての回収であるサーマルリサイクルに二分される（草川紀久、プラスチックリサイクル年鑑、1997年版、P. 223、1997）。

【0003】欧米ではマテリアルリサイクルが即ちプラスチックリサイクルという考え方が主流であるが、日本においてはエネルギー回収も含めた概念が一般的である。

【0004】わが国の1997年における廃プラスチックの量は約950万トン（生産量1521万トンの約半分）であり、そのうちマテリアルリサイクルは113万トンで12%にすぎず、エネルギー回収が30%とかなりの量を占め、残り58%は全く未利用である。（大前巖、「プラスチックリサイクルをどうするか」、P57～63、2000）

【0005】容器包装リサイクル法によると、2000年4月以降容器包装用の全プラスチックがリサイクルの対象となり、徐々にマテリアルリサイクルの比率を高めていく方策ではあるが、欧米に比べまだ法的、技術的な遅れは否めない。

【0006】また、家電リサイクルに関しては、各家電メーカーが共同で事業化に取り組んでいるところであるが、異種材料の複合体であるが故の各々の素材毎の回収技術あるいはコスト的な障害が多々ある。

【0007】これが将来パソコン、携帯電話、モバイル機器等の情報通信機器類も対象となった場合、小型で複雑な形状、あるいは家電よりさらに多種多様な材料の複合体であるというリサイクル技術にとってさらに困難な問題が生ずる。

【0008】特に、電子機器に用いられるプラスチック筐体は、外面の意匠塗装はもちろんのこと内面に対しても電磁波シールドを目的とした無電解めっき法によるメタライズ化が一般的となっており、塗膜を温和な条件下で特異的に除去し、金属層とプラスチックを個々に回収することは非常に困難である。

【0009】プラスチック筐体に対する従来の部分めっき、片面めっき法としては、導電塗料を塗布するエンシールド・プラス・プロセス（Enthone-OMI社）やシールディング・プロセス（Shipley社）、造膜後の微細孔による触媒金属の物理的吸着を利用したSSPプロセス（Sel eco社）、キトサンによる触媒金属の化学的吸着を利用したオオムラマリンプロセス（大伸化学（株）、大村塗料（株））等が知られているが、いずれも各種環境試験に耐えられる密着性が要求されるため、金属とプラスチックの分別回収は非常に困難であった。

【0010】今後は無電解めっき処理したプラスチック筐体に関しても、プラスチックを高純度で回収し、メカニカルリサイクルあるいはケミカルリサイクルを実施する技術の開発が急務である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、無電解めっき法において、めっき膜形成工程なし触媒化工程に先立ち易分解性高分子を含有する前処理液を塗布することにより、金属層との間に微生物や酵素により短時間でしかも常温常圧で分解除去せしめうるプライマー層

を構築し、プラスチックを高純度で分離回収することができる全く新しい無電解めっき法、非導電性物質、プラスチックリサイクル方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち上記目的は、以下の本発明の構成により達成される。

(1) 非導電性物質の表面に易分解性高分子を含有する被膜を形成させた後、めっき皮膜を形成する無電解めっき法。

(2) さらに触媒付与工程を経た後、めっき皮膜を形成する(1)の無電解めっき法。

(3) 前記易分解性高分子を含有する被膜が、さらに他の樹脂を含有する(1)または(2)の無電解めっき法。

(4) 前記易分解性高分子を含有する被膜が、さらに還元触媒金属を捕捉固定化する物質を含有する(1)～(3)のいずれかの無電解めっき法。

(5) 前記易分解性高分子を含有する被膜が、無機顔料を含有する(1)～(4)のいずれかの無電解めっき法。

(6) 前記易分解性高分子がキトサンおよび／またはキトサン誘導体である(1)～(5)のいずれかの無電解めっき法。

(7) 前記易分解性高分子がアルキルアセタール化ポリビニルアルコールである(1)～(5)のいずれかの無電解めっき法。

(8) 易分解性高分子がカシュー樹脂である(1)～(5)のいずれかの無電解めっき法。

(9) (1)～(8)の方法により形成された易分解性高分子を含有する被膜および無電解めっき層を有する非導電性物質。

(10) (9)の非導電性物質の表面に形成されている金属被膜を有機酸または無機酸で溶解除去した後、有機溶媒、酸、微生物、酵素あるいはこれらの混合物、あるいはこれらの複合処理により易分解性高分子を分解除去し、金属及び非導電性物質各々を分別回収するリサイクル方法。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の無電解めっき法は、無電解めっき工程に先立ち、非導電性物質であるプラスチックの表面に触媒金属吸着能を有する易分解性高分子を含有する被膜を形成させ、その後触媒金属塩溶液で処理し、さらに無電解めっき処理するものである。そして、このようにして得られた電磁波シールドプラスチック筐体の回収再利用に際し、有機溶媒、酸、微生物、酵素あるいはこれらの混合物による分解除去を実施し高純度のプラスチックを回収するプラスチックリサイクル方法を行うものである。

【0014】<非導電物質>本発明における非導電物質、すなわちプラスチックは、特に限定されるものでは

ないが、電子機器筐体に使用される汎用プラスチックが好ましい。具体的には、ポリスチレン樹脂(PS)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂、ポリカーボネート(PC)／ABS、PC樹脂、PC／アクリロニトリル・スチレン・アクリルゴム(ASA)、6ナイロン、66ナイロン等が例示される。また、ポリプロピレン(PP)樹脂やポリエチレン(PE)樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、ポリアミド(PA)樹脂等も用いることができる。

10 【0015】<めっき法>本発明方法は、上記のようなプラスチックの表面に無電解めっき層を形成するにあたり、触媒の付与並びに無電解めっきの各工程に先だってプラスチックの表面に触媒金属吸着能を有する少なくとも1種、または2種以上の易分解性高分子を含有する処理液を塗布して、その表面に易分解性被膜を形成する。

【0016】こうして得られる被膜は、酸処理等によって金属被膜を除去した後、有機溶媒、酸、微生物あるいは酵素の存在下で容易に分解除去できる。すなわち、プラスチックリサイクルに際し、まず金属層を酸処理等によりあらかじめ除去し易分解性被膜を露出させることにより、反応槽中で直接接触が生じ、易分解性被膜の有機溶媒、酸、微生物あるいは酵素による分解及び溶解脱離が常温常圧下で可能となる。

【0017】金属はイオン交換樹脂等により回収、またプラスチックは分解工程後洗浄し濾過乾燥工程を経てマテリアルリサイクルを実施することができる。

【0018】易分解性高分子としては天然系、合成系いずれでもよい。

【0019】具体的には、デンプン、デンプン誘導体、セルロース、セルロース誘導体、キチン、キトサン、キトサン誘導体、フルラン、カードラン、アルギン酸、ヒアルロン酸、デキストラン等の多糖類、グルテン、カゼイン、コラーゲン、ゼラチン、フィブロイン、セリン、ケラチン、カゼイン、ポリグルタミン酸、ポリリジン等のポリペプチド、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ酪酸誘導体、ポリヒドロキシ酪酸ポリヒドロキシ吉草酸共重合体等の微生物産生ポリエステル、ポリエチングリコール、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリε-カプロラクトン、ポリエチレンサクシネット、ポリテトラメチレンサクシネット、コポリ(ε-カプロラクトン／ε-カブロラクタム)等の脂肪族ポリエステル、漆、カシュー樹脂、ウレタン変性カシュー樹脂、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアセタール、酢酸ビニル、エチレン／酢酸ビニル共重合体等の合成樹脂があげられる。

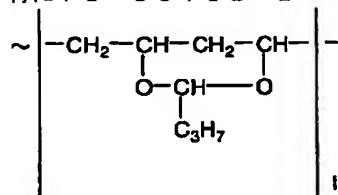
【0020】これらの中でも特に、ポリビニルアセタール樹脂(アルキルアセタール化ポリビニルアルコール)、カシュー樹脂、キトサン、キトサン誘導体等が好ましい。

【0021】特に、ポリビニルアセタール樹脂は、後述

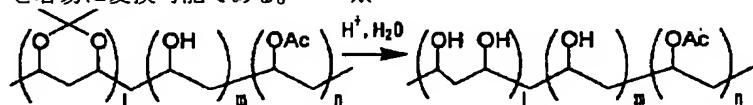
5
のように、酸加水分解処理により少なくともその一部が容易にポリビニルアルコールへと転換する。

【0022】ポリビニルアセタール樹脂は、下記式(1)に示されるように、分子鎖中にビニルアセタール構造、ビニルアルコール構造、酢酸ビニル構造の三成分を有しており、極性溶媒を含む各種溶剤溶解性に優れている。ビニルアセタール構造、ビニルアルコール構造、酢酸ビニル構造の比は、通常、質量比で69～85:1

0～25:0.5～1.5、特に71～83:1.2～2*



【0024】また、特に前記ビニルアセタール構造は、下記式に示すように、酸加水分解により生分解性の知られるビニルアルコールへと容易に変換可能である。※



【0026】易分解性高分子を含む処理液は、樹脂成分全量に対し易分解性高分子を5～80質量%の範囲、好ましくは30～65質量%含有することが望ましく、5質量%より少なくなるに従って、分解性が悪くなる。一方、80質量%を超えて添加しても、易分解効果が飽和すると共にめっき密着性が低下する。

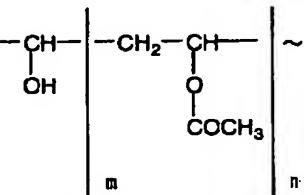
【0027】易分解性高分子を含む処理液における易分解性高分子以外の成分としては、被めっき材に対し密着性の優れた樹脂バインダーを、易分解性を阻害しない程度に添加することができる。添加する樹脂は易分解性高分子に対し分散性良いもの、若しくは混合可能なものであればいかなる樹脂でも良い。例えば、溶剤乾燥型として硝化綿、酢酸セルロース、アクリル、エポキシ、フェノール等が、架橋反応型としてウレタン、アクリルウレタン、エポキシ、ポリエステル、エポキシポリエステル等があげられる。被めっき材の種類によっては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなどの水溶性樹脂、アルキド、ポリエステル、アクリル、エポキシなどを水系化した樹脂、あるいは酢酸ビニル、アクリル、ウレタン、シリコンアクリル、フッ素系などのエマルジョンも使用可能である。さらには、これらの樹脂の他に、アミノ基を有する高分子、例えばコラーゲン、ポリグルタミン酸、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、キトサン、キトサン誘導体、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン等を単独で、あるいは添加もしくは混合することによって、還元触媒のより強固な吸着固定を実施することも可能である。

【0028】また、無電解めっき層との密着性をより確

* 1:1～1.3程度である。また、ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルケタール樹脂等と比較して、耐水性、耐久性、密着性に優れている。ポリビニルアセタール樹脂の平均重合度は、特に限定されるものではないが、通常50～5000程度であり、Tg 65～95°C程度、溶液粘度1.0～2.50cps程度である。

【0023】

【化1】



※【0025】

【化2】

実なものとするために、各種の金属微粉末、無機顔料、金属酸化物、炭酸塩化合物、リン酸塩化合物等を添加してもよい。すなわち、形成された被膜表面がミクロな凹凸を有し、無電解めつき層形成時において、その導電性、投錨効果あるいは金属イオン吸着効果により密着性の向上に更に寄与するものであり、従来法における化学エッティング工程及び触媒化工程の代替となるものである。具体的には金、白金、パラジウム、銀、銅、ニッケル、グラファイト、ニッケルめっきグラファイト、カーボン等の微粒子粉末、シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸鉄、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウムカルシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、ケイ酸アルミニ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニ酸カルシウム、ケイ酸アルミニ酸バリウム、ケイ酸アルミニ酸ベリリウム、ケイ酸アルミニ酸ストロンチウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸亜鉛、第三リン酸アルミニウム、第二リン酸アルミニウム、第一リン酸アルミニウム、第三リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、第一リン酸カルシウム、リン酸コバルト、リン酸ジルコニル、リン酸チタン、リン酸ニッケル、リン酸ビスマス、第三リン酸マグネシウム、第二リン酸マグネシウム、第二リン酸マンガン、第一リン酸マンガン、リン酸リチウム、ヒドロキシアパタイト等が使用でき、その量は易分解性高分子も含め固形分中5～85質量%、好ましくは30～80質量%含有させる。含有量が85質量%より多いと易分解性高分子含有処理剤と被めっき材自体との密着性が低下する。

【0029】その他の成分としては、メタノール、イソ

プロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、グリコールエステル、テトラヒドロフラン、n-ヘキサン、ミネラルターペン、グリコールエーテル等の有機溶剤及び水であり、これらの溶媒は、異種樹脂を混合した場合の相溶性の向上と被めっき材へのある程度の浸食と塗布後の乾燥性を調整する効果を発揮する。なお、処理液には、必要により表面調整剤、沈降防止剤、分散剤、消泡剤、アミノシランカップリング剤、キトサン誘導体等の添加剤を加えることができ、被膜形成時に適度のレベリング性、顔料分散性、金属吸着作用、触媒固定化作用、親水性等を付与することができる。

【0030】上記のような易分解性高分子含有処理液は、被めっき材の表面に通常の塗布方法、例えばスプレー塗布、ロールコーティング、刷毛塗り、浸漬等の手法によって塗布することができ、被めっき材に対して優れた密着性を示す触媒金属固定化被膜を形成することができる。

【0031】被めっき材表面にこのような易分解性高分子被膜を形成させた後、触媒化反応としての触媒金属の捕捉固定化並びに無電解めっきの各工程を順次行うことにより、密着性の良い無電解めっき層を効率良く形成することができる。また、本発明では、非導電性物質の表面の一部分を易分解性高分子を含む処理液で前処理することにより、前処理部分だけに選択的に還元触媒性を保持させることができ、従って部分的無電解めっきを確実に実施することができる。さらに、本発明では、従来無電解めっきが困難であったポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、66-ナイロン、6-ナイロン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、あるいはPC/ABS、PC/ASA等の各種アロイ及び炭素繊維やグラスファイバー強化型アロイ等に対しても良好に無電解めっきを施すことができる。

【0032】触媒化反応工程については、被めっき材表面に易分解性高分子含有被膜を形成させた後は、直に無電解めっき工程に移行することも可能であるが、Pd、Pt、Au、Agなどの貴金属の塩酸塩、硝酸塩あるいは酢酸塩の塩酸、硝酸あるいは酢酸等の酸性溶液に短時間浸漬することにより、還元触媒の付与を行うことが推奨される。代表的な貴金属塩溶液としては、従来法と同様塩化パラジウム(0.2~1g/1、塩酸5ml/1)溶液が使用できる。

【0033】易分解性高分子含有被膜中に既にPd、Pt、Au、Agなどの貴金属微粒子、あるいはこれらの塩または酸化物が含まれる場合は、上記の触媒付与工程は省略することができる。

【0034】次に、この様な易分解性高分子含有被膜に触媒金属を担持させた被めっき材をCu、Ni、Co、Pd、Auあるいはそれらの合金の無電解めっき浴に浸

漬すると、固定化された還元触媒との相互作用により、連続的に効率よくしかも密着性に優れた無電解めっき層を得ることができ、非導電性物質に対し目的に応じたメタライズ化が可能となる。

【0035】<リサイクル工程>上記のようにしてめっき処理が行われた電磁波シールドプラスチック筐体の回収再利用に際し、有機溶媒、酸、微生物、酵素あるいはこれらの混合物による分解除去を行い、高純度のプラスチックを回収することができる。

10 【0036】リサイクル工程において、回収したプラスチック製品をそのまま処理してもよいが、好ましくは所定の大きさに破碎、粉碎処理することが望ましい。

【0037】破碎、粉碎は、スクリュー型やカッターモード、剪断型の破碎機や粉碎機によって好ましくは50mm以下、特に10mm以下の細片程度に粉碎する。細片の大きさは、小さくなればなるほど、後述する処理工程において、めっき層の剥離効果が大きくなるが、リサイクルしようとする成形体の性質やリサイクル先の特質等を考慮して、適宜決定すればよい。

20 【0038】【有機溶剤】易分解性高分子を含む樹脂層の分解除去には有機溶剤での処理が有効なものがあり、酸処理と併用したり、生分解処理と併用したりするとい。有機溶剤としては、特に限定されるものではない。具体的には、メタノール、エタノール、イソブロピルアルコール、n-ブタノール、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、トリクロロエチレンなどを挙げることができる。

【0039】【酸処理】酸処理は、めっき層(金属層)自体の溶解、剥離や、下地となる易分解性高分子を含有する樹脂層の分解と剥離を目的として行われる。

30 【0040】酸処理に用いられる酸としては、通常金属を溶解するために用いられる酸や、高分子材料の性質を転化させることができるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸や、これらの複合溶液が挙げられる。

40 【0041】酸処理時における、溶液の温度としては、用いる酸の種類や樹脂材料、めっき金属の種類により適切な温度に調整すればよい。具体的には、室温(25℃)~70℃程度である。また、処理時間としては、処理材の大きさにもよるが、通常、0.5~48時間程度である。

【0042】【生分解処理】生分解処理は、下地となる易分解性高分子を含有する樹脂層の溶解、分解、剥離を目的として行われる。

【0043】生分解処理としては、虫類や輪虫類などの袋形動物及び原虫や細菌などの微生物による処理や、酵素を用いた処理などが挙げられる。

50 【0044】酵素自体を用いた処理としては、酵素溶液

中に処理片を浸漬、攪拌して処理を行う。

【0045】酵素は易分解性高分子を分解可能なものであれば特に限定されるものではなく、用いる易分解性高分子に応じて最適なものを用いればよい（例えばリグニン分解酵素等）。

【0046】微生物等を用いる場合、例えば木材腐朽菌 (*Coriolus versicolor*) や、アルカリゲネス (*Alcaligenes*) 、バシラス (*Bacillus*) 、コリネバクテリウム (*Corynebacterium*) 、エシェリキア (*Escherichia*) 、フラボバクテリウム (*Flavobacterium*) 、ノカルジア (*Nocardia*) 、シードモナス (*Pseudomonas*) 属細菌、およびZoogloca集団等が挙げられる。また、特開昭58-43782号に記載のシードモナス属のシードモナス (*Pseudomonas*) No. 51-Y(6103号) 、アルカリゲネス属の菌種のアルカリゲネス (*Alcaligenes*) No. 51-Z(6104号) 、更には、Applid And Environmental Microbiology vol. 56, p. 3346-3353(1990)に記載のアグロバクテリウム属のアグロバクテリウム (*Agrobacterium* sp. strain ATCC 55002) 、Applid And Environmental Microbiology vol. 58, No. 2, Feb. 1992, p. 671-676に記載のGram-negative isolate BNC1等も挙げることができる。

【0047】さらに、リグニン分解酵素を有する菌類等として、フェノール性物質、芳香族アミンを基質とするラッカーゼ（活性中心：銅、最適pH：4.5付近）を有するものでは、カワラタケ、ツクリタケ、シイタケ、スエヒロタケ等がある。フェノール性物質、芳香族アミン類を基質とするペルオキシターゼ（活性中心：ヘム、最適pH：4.5付近）を有するものでは、コガネシワウロコタケ、シイタケ、ヒラタケ、カワラタケ、ヤケイロタケ等がある。非フェノール性物質を基質とするリグニンペルオキシターゼ（活性中心：ヘム、最適pH：3.0付近）を有するものでは、コガネシワウロコタケ、カワラタケ、ヤケイロタケ等がある。

【0048】また、原生動物として、ゾウリムシ、ツリガネムシ、ツボワムシ等を挙げることができる。

【0049】通常の生物処理により分解する処理方法としては、例えば活性汚泥法、嫌気性硝化法もしくはスポンジ担体法等の微生物浮遊懸濁法、生物ろ過法、浸漬ろ床法、流動床法、回転円板法もしくは散水ろ床法等の生物膜法または自己造粒法等を用いることができる。これらの処理は連続式であっても回分式であってもよい。また好気性、嫌気性のどちらでもよくまたはそれらの組み合せでもよい。活性汚泥法については、特公昭55-49559号、同51-12943号等にも開示されている。

【0050】菌株の培養に使用する培地の組成は、使用する菌株が良好に生育し、易分解性高分子を順調に分解するために適当な炭素源、窒素源あるいは有機栄養源無機塩などからなる。

【0051】これらの生分解処理の条件としては、処理

方法により異なるが、活性汚泥法を用いる場合、液温：20～50℃、処理時間：24～168時間程度である。

【0052】

【実施例】【実施例1】

有機溶媒可溶型キトサン誘導体の合成

テレフタルアルデヒド酸30mmolをジメチルフォルムアミドに溶解、チオニルクロライド41.1mmolを加え80℃、3時間反応させた後、30mmolのデヒドロアビエチルアミンを加え0℃、18時間攪拌した。反応生成物をクロロホルムにて抽出した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより分画精製した。目的のテレフタルアルデヒド酸誘導体であるN-デヒドロアビエチル-4-ホルミルベンズアミドは元素分析、IRスペクトル、NMRにより確認した。収率は42%であった。

【0053】次に、キトサン10B（フナコシ、分子量80万、D.A.C. 9.8）9.1mmolを5%酢酸水溶液に溶解し、N-デヒドロアビエチル-4-ホルミルベンズアミド2.7mmolのクロロホルム/メタノール/5%酢酸溶液を加え、室温で一晩攪拌した。この溶液を10%水酸化ナトリウムで中和し、冷却後、水素化ホウ素ナトリウム9mmolを滴下し還元した。反応液は蒸留水で7日間透析した後、凍結乾燥により精製した。生成物は元素分析、IRスペクトル、NMRにより確認した。置換度は0.29であった。また本物質の溶解性について検討したところ、クロロホルム及び酢酸エチルに各々1%溶解した。

【0054】【実施例2】実施例1と同様に、キトサンD.A.C. 1.00（分子量約90000、三栄工業（株））のN-デヒドロアビエチル-4-ホルミルベンズアミド誘導体を合成した。

【0055】次に、このキトサン誘導体の2%酢酸エチル溶液100mlを調整し、別に調整したウレタン変性カシュー樹脂塗料カシューPT（カシュー（株））/硬化剤（4/1）の混合溶液400mlに添加し、十分攪拌混合した。

【0056】被めつき材としてPET樹脂片（50mm×150mm×1mm、東レ（株）製）を用意し、n-ヘプタンにて脱脂洗浄した後、上記前処理液を酢酸ブチル/酢酸エチル/メチルエチルケトン/トルエン/エチルセロソルブ（20:25:20:20:15）の混合溶媒にて倍希釈した溶液をスプレー塗布し、60℃1時間乾燥した。

【0057】このPET樹脂片を塩化パラジウム溶液（PdCl₂·2H₂O:0.2g/1、塩酸5ml/1）に3分間浸漬した後水洗し、1%DMAB溶液による還元を行った。次に、表1の無電解銅めつき浴にてめつきを30分間行った後、表2に示す浴組成で5分間無電解ニッケルめつきを行った。その結果、銅めつき膜厚0.8～1.2μm、ニッケル膜厚0.3～0.8μmの均一な銅/

ニッケルめっき層を得た。

【0058】

【表1】

表1

| 成分 | 濃度 |
|------------|---------------|
| 硫酸銅 | 10g/l |
| ホルマリン(37%) | 20mg/l |
| 水酸化ナトリウム | 10g/l |
| EDTA | 25g/l |
| 2,2'-ビピリジル | 10mg/l |
| PH12.5 | 得気温 60℃ エアー攪拌 |

【0059】

【表2】

表2

| 成分 | 濃度 |
|------------------|-------|
| 硫酸ニッケル | 20g/l |
| 次亜塩酸ナトリウム | 15g/l |
| クエン酸 | 5g/l |
| 酢酸ナトリウム | 3g/l |
| グリシン | 2g/l |
| 乳酸 | 3g/l |
| チオ尿酸 | 5ppm |
| 硝酸鉛 | 3ppm |
| PH6.0 液温: 55~60℃ | |

*

無機培地

| | |
|---|-----|
| 0. 06M: MgSO ₄ 水溶液 | 1ml |
| 0. 25M: CaCl ₂ 水溶液 | 1ml |
| 0. 03M: (NH ₄) ₂ SO ₄ 水溶液 | 1ml |
| 緩衝液 (KH ₂ PO ₄ 8. 5g, K ₂ HPO ₄ 21. 75g, Na ₂ HPO ₄ 3. 4g, NH ₄ Cl 1. 7g を蒸留水で1lにしたもの) | 2ml |
| FeCl ₃ 水溶液を蒸留水で1lにした溶液 | |

【0063】その結果、図2に示すように、生分解性が知られるポリカプロラクトンと同程度の二酸化炭素の発生が確認されたため、この塗膜は生分解性を有することが判明した。

【0064】【実施例4】

塙子菌による分解

* 【0060】【実施例3】

活性汚泥による分解

実施例2で作製した有機溶媒可溶型キトサン誘導体含有カシュー樹脂塗料塗布後のPET片(5mm角)を活性汚泥による生分解試験に供した。

【0061】活性汚泥分解試験は、図1に示すように、生分解の際に発生する二酸化炭素を計測することにより行った。

【0062】活性汚泥溶液として、下記組成の無機培地10 100mlと静置せずにそのまま取り出した活性汚泥懸濁液[(財) 化学物質評価研究機構、標準活性汚泥]400mlとを混合したものを用い、水槽をエアーポンプで連続通気し、室温下スターで攪拌しながらアルカリトランプ中の二酸化炭素を経時的に全有機炭素量測定装置(TOC、島津製作所製TOC-5000)によって測定した。

実施例2で作製した有機溶媒可溶型キトサン誘導体含有カシュー樹脂塗料塗布後のPET片(5×25mm)を塙子菌による生分解試験に供した。

【0065】供試菌としてリグニン分解酵素を有する木材腐朽菌(Coriolus versicolor)KP-1を平板培地(PD

50 培地)上に植菌し、上記試験片を滅菌後載せた。

【0066】図3に示すように、2週間後試験片上に菌糸の成長が観察され本菌株による生分解が強く示唆された。

【0067】【実施例5】バッチ式卓上型サンドミル（縦型）を用い、11のステンレスベセルにアルキルアセタール化ポリビニルアルコール商品名デンカブチラール2000-L（電気化学工業（株））154g、実施例2で作製した有機溶媒可溶型キトサン誘導体2g、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン2gに対しn-ブタノール/ブチルセロソルブ/シクロヘキサン/酢酸ブチル（10:30:10:50）の混合溶媒480gを加え、攪拌翼をセットし、低速で攪拌しながらメタケイ酸アルミン酸マグネシウム（富田製薬（株）製）55g、酸化チタン（RD-1、ケミラ社）4g、Disperbyk-108（ピックケミー社）5gを加えた後、10分間攪拌した。攪拌後、攪拌翼を取り外して分散用ディスク（直径70mm 3枚）に付け替え上記の混合液にガラスピーブを同量加え、中速で30分間分散した。ガラスピーブを濾過除去して得られた混合液を前処理液原液とした。

【0068】被めっき材としてABS樹脂片（50mm×150mm×1mm、宇部サイコン製）を用意し、イソプロピルアルコールにて脱脂洗浄した後、上記前処理液を酢酸エチル/イソブタノール/メタノール/メチルイソブチルケトン/メチルセロソルブ/ブチルセロソルブ（3:20:10:10:15:10）の混合溶媒にて倍希釈した溶液をスプレー塗布し、60℃、30分間乾燥した。塗膜厚は11.6μmであった。

【0069】次に、このABS樹脂片を塩化パラジウム溶液（PdCl₂·2H₂O:0.2g/1、塩酸、5ml/1）に3分間浸漬した後、水洗した。このテストピースを1%DMAB溶液による還元処理後、実施例2と同様に無電解銅めっき浴にてめっきを30分間行った後、5分間無電解ニッケルめっきを行った。

【0070】その結果、銅めっき膜厚1.0~1.8μm、ニッケル膜厚0.3~0.5μmの均一な銅/ニッケルめっき層を得た。

【0071】【実施例6】実施例5で作製したABS樹*

*脂上のめっきサンプルに対し、種々の酸によるめっき被膜の溶解試験を実施した。

【0072】その結果60℃の条件下において、各々0.2Mの塩酸、硝酸で1日以内、同じく0.2Mの乳酸、燐酸、酢酸、メタンスルホン酸の場合5~7日でめっき被膜は完全に溶解除去できることが確認された。

【0073】【実施例7】バッチ式卓上型サンドミル（縦型）を用い、11のステンレスベセルにアルキルアセタール化ポリビニルアルコール商品名デンカブチラール2000-L（電気化学工業（株））28gに対し、酢酸エチル100gを加え攪拌翼をセットし、低速で20分攪拌した。

【0074】上記溶液を最終乾燥重量が4.0~4.5mgとなるよう直径28mmのポリプロピレン製キャップに滴下し、60℃30分乾燥させて、ポリビニルアセタールフィルムを調整した。本フィルムサンプル5枚を実施例3と同様に活性汚泥による生分解性試験に供した。

【0075】その結果、図4に示すように、良好な生分解性が確認された。

【0076】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、無電解めっき法において、触媒化工程に先立ち易分解性高分子を含有する前処理液を塗布することにより、金属層との間に微生物や酵素により短時間でしかも常温常圧で分解除去せしめうるプライマー層を構築し、プラスチックを高純度で分離回収することのできる全く新しいプラスチックリサイクル方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

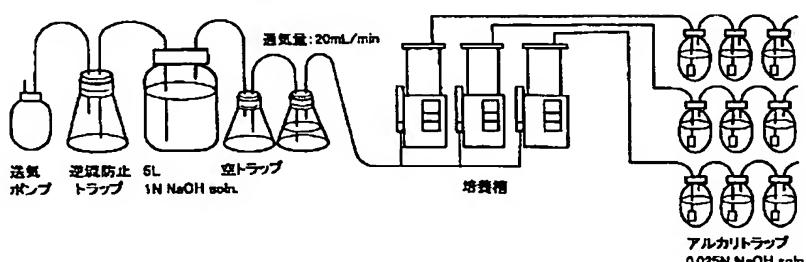
【図1】実施例3の活性汚泥試験に用いた装置の概要を示した図である。

【図2】図1の装置の、活性汚泥処理における処理時間と発生した二酸化炭素との関係を示すグラフである。

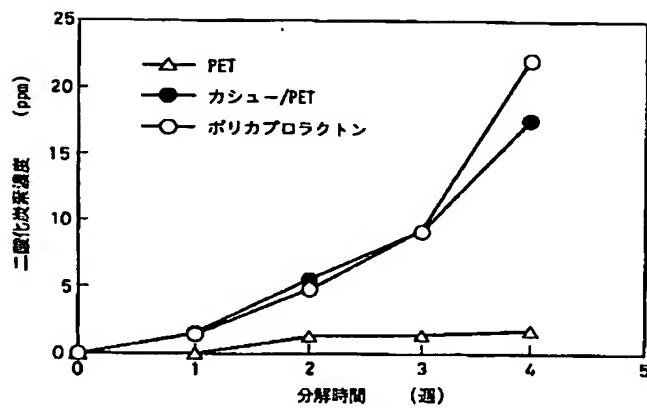
【図3】PET片上での奨子菌の成長の様子を示す図面代用写真である。

【図4】活性汚泥処理におけるブチラールの、処理時間と発生した二酸化炭素との関係を示すグラフである。

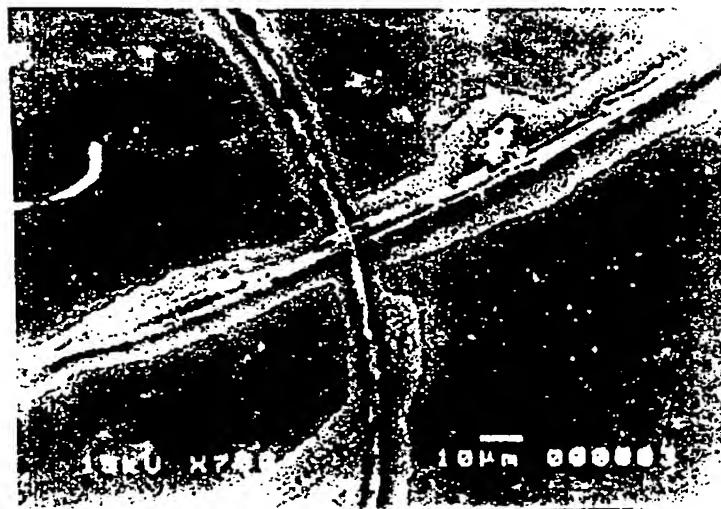
【図1】



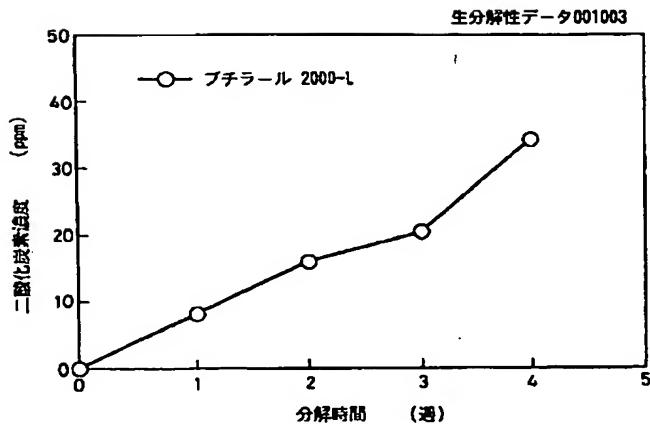
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 重政 好弘
鳥取県鳥取市美萩野1-48

(72) 発明者 斎本 博之
鳥取県鳥取市湖山町南五丁目626

(72) 発明者 大村 善彦
鳥取県鳥取市千代水三丁目87番地 大村塗
料株式会社内

(72) 発明者 安積 正人
東京都港区芝大門一丁目10番11号 芝大門
センタービル 大伸化学株式会社内
F ターム(参考) 4J038 BA021 BA111 BA151 BA181
BA221 BA231 CE071 CF021
CF031 DD001 DF011 KA06
KA08 NA20 NA27 PB03 PB09
PC08
4K022 AA13 AA17 AA22 BA08 BA14
BA36 CA06 DA01 EA04